

一种有效的制备聚乙二醇修饰氧化石墨烯的方法*

余翠平¹ 石恒冲² 施德安^{1**} 殷敬华²

(¹ 湖北大学材料科学与工程学院 功能材料绿色制备与应用省部共建教育部重点实验室 武汉 430062)

(² 中国科学院长春应用化学研究所 高分子化学与物理国家重点实验室 长春 130022)

摘 要 为提高氧化石墨烯(GO)的生物相容性从而扩展其在高性能生物材料制备中的应用,采用甲苯-2,4-二异氰酸酯作为桥联剂,制备了四臂星型聚乙二醇修饰氧化石墨烯(GO-TDI-sPEG),该产物在水中仍然可以稳定分散.采用傅里叶红外光谱(FTIR)、拉曼光谱(Raman)、X-射线衍射(XRD)、原子力显微镜(AFM)、透射电子显微镜(TEM)和热重分析(TGA)对接枝产物进行表征.产物在 2861 cm^{-1} 和 1093 cm^{-1} 处出现的特征红外吸收表明sPEG已接枝到GO上.产物的Raman光谱中D模与G模信号变弱,且 I_D/I_G 值变化不大,说明sPEG改性后的氧化石墨烯物理结构没有发生变化.XRD曲线上产物衍射峰消失,表明经聚合物修饰后氧化石墨被完全剥离.TGA数据表明原始GO在约 160°C 开始发生热失重,经修饰后,大约在 260°C 开始热失重,热稳定性增加了约 100°C .由TEM图片可以观察到GO及改性石墨烯产物剥离程度较高,且片上分布有较多聚合物点.且AFM图片显示GO的平均厚度大约为 0.85 nm ,接上聚合物后部分厚度增加到约 1.2 nm .

关键词 氧化石墨烯, 四臂星型聚乙二醇, 甲苯-2,4-二异氰酸酯, 共价功能化

氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是一种富氧的碳基材料,由鳞片石墨在一定条件下氧化得到^[1-3],GO基面是一个完整的由 sp^3 杂化碳和 sp^2 杂化碳组成的石墨烯区域,基面上随机分布着羟基和环氧基,片的边缘包含羧基和羰基,这些含氧官能团使得GO具有优良的亲水性,极易分散在水中形成稳定的胶体悬浮液^[4].由于化学修饰石墨烯具有优异的电学^[5]、力学^[6]和热学^[7]性质,使其在许多领域中被广泛研究,如聚合物复合材料^[8]、“paper”类材料^[9]、传感器^[10]、场效应晶体管^[11]和生物医用材料^[12-14]等.

碳纳米管,可看成由石墨烯片卷曲而成,在生物传感、药物传递和分子成像上被广泛地研究^[15].但是,对于石墨烯在生物上的应用很少有人报道^[12].自2009年起,石墨烯在生物医学的应用开始引起了部分研究者的极大兴趣.然而,理想石墨烯片表面没有官能团,在生理溶液中不能分散,氧化石墨烯水溶液胶体在生理溶液中会发生盐析作用而絮凝,要使其均匀分散需要对其表面进行修饰.由于聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)具有良好的生物相容性、亲水性,很多研究者都开展了用PEG修饰GO的工作^[12-14,16,17].

Dai等^[13]使用六臂星型氨基聚乙二醇的端氨基与纳米石墨烯片边缘的羧基通过亚胺催化酰胺形成反应,制备PEG修饰纳米石墨烯片,得到的产物在用于体外给药和生物成像的生理溶液中显示了优良的分散性和稳定性.并且,Dai等^[12]发现多种类型的非水溶性芳香药物分子可吸附到NGO-PEG上.Liu等^[14]使用相似的方法制备PEG修饰石墨烯片,发现PEG修饰纳米石墨烯片具有高效的肿瘤被动靶向能力,并且通过老鼠试验(实验剂量为 20 mg/kg ,持续时间为3个月)发现,该产物没有明显的毒性.说明GO在生物医学上的应用具有很大的前景.

PEG功能化GO除了应用于生物领域外,在其它领域也有很大的应用前景.Tsang等^[18]发现用长链PEG功能化SWCNTs可极大地增加SWCNTs在水中的分散性.Li等^[19]将GO与PEG反应使表面钝化,接着加入水合肼使其还原,制备出高频变频排放的石墨烯量子点.

Ruoff等^[20]使用芳基和烷基的异氰酸酯修饰GO(*i*GO),使其能很好地在有机溶剂中剥离且分散.甲苯-2,4-二异氰酸酯(toluen-2,4-diisocyanate,TDI)在低温下,4-NCO与2-NCO活性

* 2011-10-19 收稿,2012-01-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 50833005,51103155)资助项目;** 通讯联系人,E-mail:

deanshi2012@yahoo.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.11335

差距较大^[21],由此,我们可以先用 TDI 功能化 GO,低温下只有一个基团参与反应,然后升高温度激活另一个基团,使其与 PEG 上的羟基反应,从而较简单地制备出 PEG 功能化 GO. 四臂星型聚乙二醇(4-arm star polyethylene glycol, sPEG)相对于普通的 PEG,在同等接枝密度条件下,接枝后 GO 表面的羟基更多,可以增加其在生理溶液中的分散性,同时为进一步的修饰提供了更多的反应位点,可以增加其在生物应用时的载药量. 因此,本文选用 TDI 作为桥联剂,将 sPEG 接枝到 GO 表面,制备四臂星型聚乙二醇修饰氧化石墨烯(four-arm star polyethylene glycol modified graphene oxide, GO-TDI-sPEG). 该方法操作较简单,原料便宜,是一种可以较大量生产 PEG 功能化 GO 的有效方法,促进 PEG 修饰 GO 的进一步应用.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

天然鳞片石墨,Alfa Aesar,99.8%,325 目. 甲苯-2,4-二异氰酸酯,购于武汉市江北化学试剂有限责任公司,使用前用 4 Å 分子筛干燥 72 h. *N,N*-二甲基甲酰胺,分析纯,购于天津市科密欧化学试剂有限公司,使用前用 4 Å 分子筛干燥 72 h,然后钠丝回流,减压蒸馏. 四臂星型聚乙二醇, $M_n = 926$,NOF, Japan. 其它试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司,未进一步处理而直接使用.

1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

本文采用改良的 Hummers 法^[3]制备 GO. 在 500 mL 单口烧瓶中,加入 23 mL 的 98% 的浓硫酸,将烧瓶移入冰水浴中,低速搅拌,随即加入鳞片石墨(1 g)与硝酸钠(0.5 g)的混合物,中速搅拌一定时间,使其充分混合,接着,在 1 h 内分批少量地加入 3 g 的高锰酸钾,低温反应 2 h 后,此时反应液变为墨绿色,将反应瓶移入 35℃ 的油浴锅中继续反应 30 min,之后再向其中缓慢连续注入 46 mL 的去离子水,保持其在 98℃ 反应 15 min. 反应完成后,将反应液倒入 1000 mL 的烧杯中,趁热加入 20 mL 浓度为 5% 的 H_2O_2 ,溶液立即变为亮黄色,随后加入 20 mL (1:10) HCl 稀溶液,趁热过滤,并用预先制备好的 5% 的 HCl 溶液和去离子水充分洗涤,直至上层液 pH = 7,将产物置于 60℃ 的真空干燥箱中干燥 48 h,密封保

存.

1.3 四臂星型聚乙二醇修饰氧化石墨烯(GO-TDI-sPEG)的制备

将 100 mg 的氧化石墨倒入 150 mL 的三口烧瓶中,加入 50 mL 无水 DMF,弱超声 40 min,得到棕黄色悬浮液,将反应瓶移入冰水浴中,充氮气(真空/氮气循环 3 次),用注射器将 1 mL 的 TDI 注入 10 mL 的恒压滴液漏斗中,快速将装置密封好,以 1 滴/秒的速度缓慢滴入反应液中,冰浴反应 24 h. 接着,将反应瓶移入 80℃ 的油浴锅中,将 20 mL sPEG 放入烧杯中,置于真空干燥箱中 80℃ 除水,隔 30 min 用油泵抽 5 min,这样进行 5 次,保证 sPEG 中的水除尽,此时,sPEG 为液态,立即用注射器将其注入反应瓶中,密封好,反应 8 h 后,停止反应. 将反应液沉降 12 h 后,取稳定分散的溶液抽滤,采用 DMF 先超声浸泡 10 min 后抽滤,水先浸泡 10 min 后抽滤,这样 3 个循环,得到的产物置于真空干燥箱中 60℃ 真空干燥 24 h,密封保存.

1.4 仪器与表征

傅里叶变换红外光谱(FTIR)采用溴化钾压片制样,在 PE-100 红外光谱仪上测试;激光共聚焦拉曼光谱(Raman)采用英国雷尼绍公司激光共聚焦显微拉曼光谱仪(RM-1000),Ar⁺激光器(激发波长为 514.5 nm),扫描范围为 800 ~ 2200 cm^{-1} ;X-射线衍射(XRD)采用 X-射线衍射仪(Rigaku D/Max-IIIc, Japan)测量,使用 Cu 靶做测试,波长 $\lambda = 0.15406$ nm,扫描速度为 3 (°)/min,扫描范围为 5° ~ 30°;热重分析(TGA)采用 Perkin-Elmer TGA-7 热分析仪,氮气保护(50 mL/min),升温速度 2 K/min;原子力显微镜照片(AFM)采用 USA NanoScope IIIa 型原子力显微镜;透射电镜实验(TEM)采用 Philips Tecnai20 型透射电子显微镜,工作电压 200 kV.

2 结果与讨论

2.1 合成方法分析

制备 GO-TDI-sPEG 的反应过程如图 1 所示,由于在冰浴中 TDI 上 4-NCO 活性远高于 2-NCO^[21],GO 表面的羟基和羧基优先与 TDI 上的 4-NCO 反应生成氨基甲酸酯或者酰胺,根据 Stankovich 等^[20]的工作,100 mg GO 上含氧官能团含量应该低于 2 mmol,而 1 mL TDI 含有 14 mmol —NCO 基团,可见—NCO 是大大过量的,从而确保

在第一步反应中 TDI 只有 1 个—NCO 参与反应^[22,23]. 第二步中将温度升高,激活了 TDI 中另一个—NCO,sPEG 上的羟基与该—NCO 反应,由于 20 mL (28 mmol) sPEG 中的羟基含量较 TDI 中的一NCO 远远过量,第二步反应中几乎所有的

—NCO 基团都能参与反应. 在第一步反应过程中游离的 TDI 会使得部分 sPEG 发生自聚,使其在石墨烯片表面进行原位增长甚至交联. 经过多次沉降、超声和反复地洗涤,除去未接枝在 GO 表面的 sPEG 及其自聚物,抽滤得到 GO-TDI-sPEG.

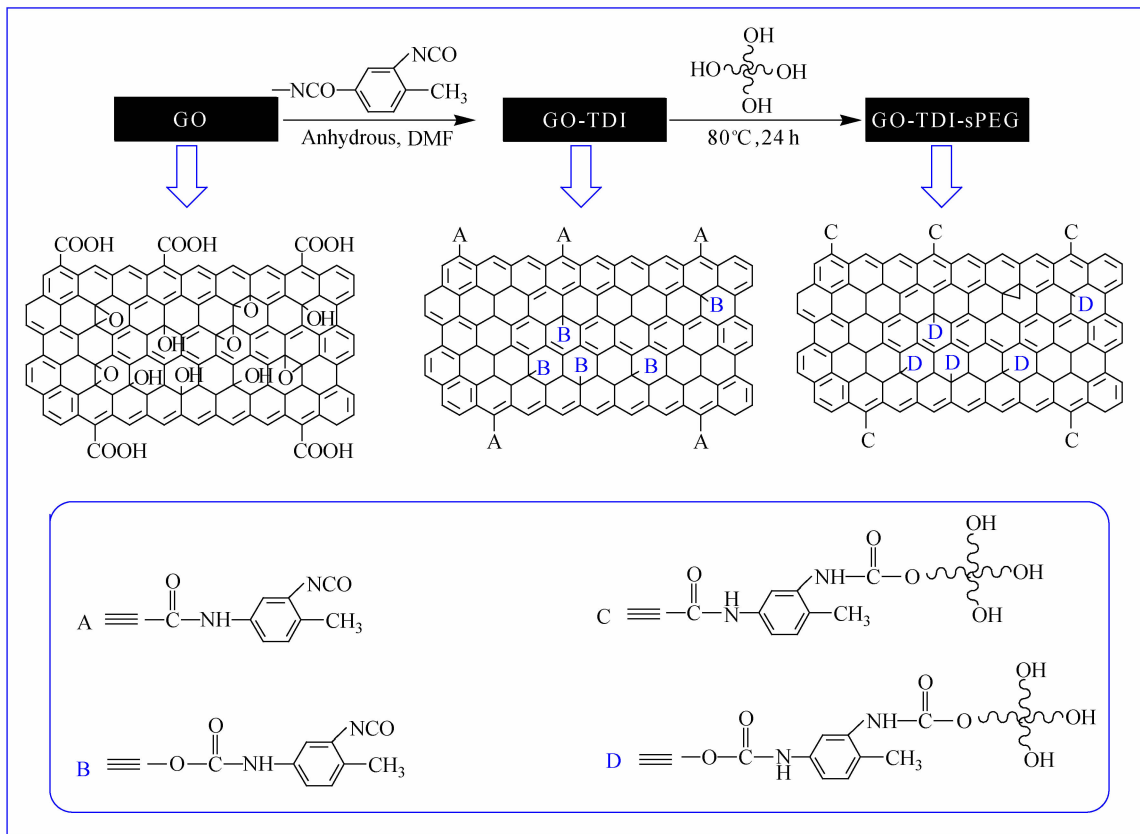


Fig. 1 Schematic illustration of preparing four-arm star polyethylene glycol modified graphene oxide (GO-TDI-sPEG)

2.2 红外光谱分析

GO、GO-TDI 以及 GO-TDI-sPEG 的红外图谱如图 2 所示,GO 中活性功能团的红外特征峰如图 2(a) 所示,1720 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动,1412 cm^{-1} 为—OH 的变形振动,1222 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{OH}$ 的伸缩振动,1055 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动,1632 cm^{-1} 为吸附的水分子和未被氧化的 sp^2 杂化中 $\text{C}-\text{C}$ 振动,还有比较宽泛而强烈的 $\text{O}-\text{H}$ 振动吸收峰 (3436 cm^{-1} 左右),这与前人报道文献一致^[20].

GO 与 TDI 反应后,如图 2(b) 所示,原来在 1720 cm^{-1} 处的红外峰移到 1705 cm^{-1} ,可归为氨基甲酸酯基的 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动,2268 cm^{-1} 处的吸收峰为—NCO 的特征红外吸收,600 ~ 900 cm^{-1} 指纹区的吸收峰也发生明显的变化. 经修饰后,在 2268 cm^{-1} 处的红外吸收消失,并且出现了一些新

峰,2865 cm^{-1} 为 GO-TDI-sPEG 中 sPEG 的— CH_2 —的红外吸收峰,1100 cm^{-1} 为 GO-TDI-sPEG 中 sPEG 的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动^[12],1530 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 键的伸缩振动 (即酰胺 II 带的振动)^[20].

2.3 拉曼光谱分析

拉曼光谱是表征石墨烯与石墨烯基材料结构特征的有效手段,由 D 模与 G 模的相对强度比 (I_D/I_G) 可评价石墨烯的缺陷或功能化的程度. 原始石墨(a),GO (b) 和 GO-TDI-sPEG (c) 的拉曼光谱如图 3 所示,所有样品测试时激发波长均为 514.5 nm,天然石墨的 G 模位于 1583 cm^{-1} ,对应石墨层 E_{2g} 声子一阶模,反映石墨层 sp^2 杂化程度与结构完整性,在约 1355 cm^{-1} 处有一弱峰 (D 模),与石墨的缺陷有关,反映石墨层的无序与 sp^3 杂化程度. GO 的 G 模位于约 1602 cm^{-1} ,且峰

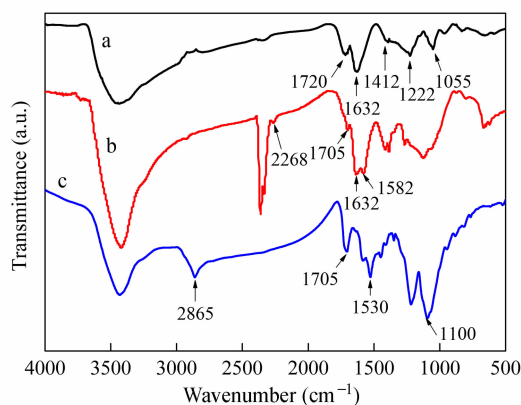


Fig. 2 FTIR spectra of GO (a), GO-TDI (b) and GO-TDI-sPEG (c)

形较石墨的宽,表明 GO 无序度增加^[24],且 D 模位于 1352 cm^{-1} ,峰形较宽,D 模与 G 模的相对强度比大大增加,原因是氧化过程降低了石墨层的 sp^2 杂化程度,形成羟基、环氧基、羧基等含氧官能团,使石墨层缺陷增加,而 G 峰的蓝移,Car 等^[24]认为主要是孤立的双键引起的.经聚合物修饰后,D 模和 G 模的信号变弱,原因是改性后的氧化石墨烯片表面引入了大量的碳元素, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值由 GO 时的 0.84 增加 GO-TDI-sPEG 时的 0.93,但变化不大,说明 sPEG 改性后氧化石墨烯片的物理结构没有发生变化, $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ 值的略微增加可能是由于在反应前 GO 的 DMF 溶液被超声一定时间而导致部分 GO 片断裂引起的缺陷造成的.

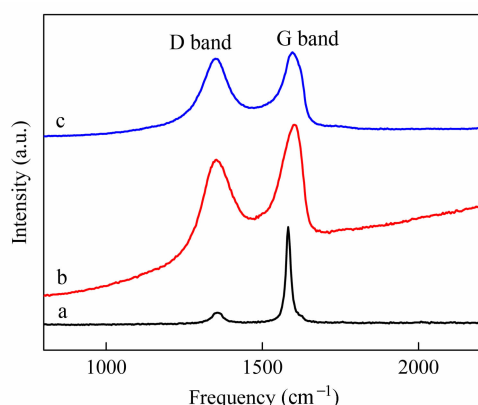


Fig. 3 Raman spectra of the pristine graphite (a), GO (b) and GO-TDI-sPEG (c)

2.4 XRD 分析

天然石墨(a),GO(b)和 GO-TDI-sPEG(c)的 XRD 曲线如图 4 所示,石墨的氧化可能会破坏它的晶体结构,石墨 $2\theta = 26.5^\circ$ 处存在尖锐且强度较高的峰,表明石墨层间距大约为 0.34 nm. 经氧

化后,位于 26.5° 处的峰消失,出现了一个较宽且强度较低的峰 $2\theta = 11.3^\circ$,层间距大约为 0.78 nm,层间距的增加是因为石墨表面引入了含氧官能团. GO-TDI-sPEG 的衍射峰消失,而只是在 23° 左右出现一个较弱的非晶峰,说明经聚合物修饰后不仅破坏了氧化石墨的晶格有序结构,而且使得氧化石墨完全剥离^[25, 26].

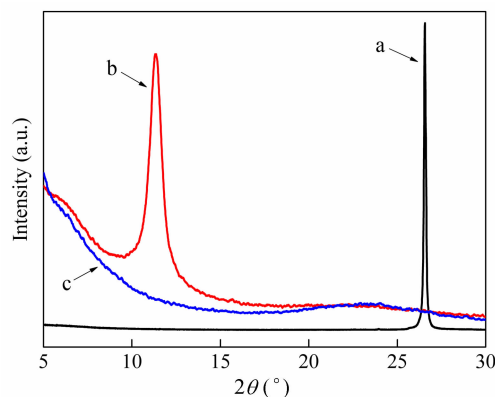


Fig. 4 XRD patterns of graphite (a), GO (b) and GO-TDI-sPEG (c)

2.5 热重分析

天然石墨 (a),GO (b),GO-TDI (c) 和 GO-TDI-sPEG (d) 的 TGA 曲线如图 5 所示,Ruoff 等^[27]曾报道 TGA 测试时使用的升温速率会对曲线线形有较大影响.因此,为了避免 GO 由于快速热膨胀使样品溢出热天平而产生测量误差,测试时升温速率均为 2 K/min ,且使用的是 N_2 氛围.从图 5 中可以看出,原始石墨在约 600°C 时开始发生失重, 700°C 时大约共失重 5.0%.GO 的热稳定性较差,在低于 100°C 开始发生热失重,可归因于水分的失重,在大约 160°C 处有比较明显的热失重,原因是 GO 片表面含氧官能团的热分解产生 CO 、 CO_2 和蒸汽等^[27],到 500°C 时残余失重约 52.1%.接上 TDI 后,在 500°C 残余失重量为 67.6%,因为 N_2 氛围下,燃烧掉的基本上都是含氧物质,最后剩下碳^[28],接上 TDI 后,引入碳的质量相对于引入氧的质量要多,所以残余失重量会相对增加.经 sPEG 修饰后,在约 160°C 有 1.5% 左右的微量热失重,可能是由于片表面有极少量的官能团没有反应,在约 260°C 开始发生较大失重,相对于未修饰的 GO,热稳定性增加了约 100°C ,与前人报道的文献一致^[29],在 500°C 时的残余失重约有 40.0%.sPEG 在 GO 表面原位增长的接枝量可以用 GO-TDI-sPEG 和 GO 在 500°C 时残余失

重量的差值计算^[30], 大约为 12.1%.

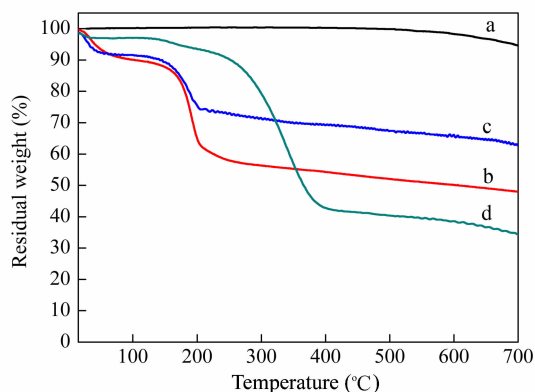


Fig. 5 TGA curves of graphite (a), GO (b), GO-TDI (c) and GO-TDI-sPEG (d)

2.6 原子力显微镜图片分析

GO 及 GO-TDI-sPEG 的原子力显微镜图片如

图 6 所示, 将 GO 或者 GO-TDI-sPEG 在水中弱超声 2 h, 使其分散均匀, 测试前, 将分散液滴到新鲜制备的云母片上, 干燥. 由图 6(a) 可知, GO 片的平均厚度大约为 0.85 nm, 表明氧化石墨被完全剥离^[27, 31, 32]. GO-TDI-sPEG 的 AFM 图片如图 6(b) 所示, 从图中可以看出原本光滑的 GO 表面出现了一些斑点, 在没有斑点的区域 GO 片层的厚度仍为 0.85 nm 左右, 而斑点处样品的厚度增加到大约 1.2 nm 左右. 由于所用的接枝聚合物 sPEG 的分子量较小 ($M_n = 926$), 当 GO 表面只有单分子层 sPEG 或较低分子量低聚物接枝时, AFM 很难分辨接枝或未接枝区域, 因此, 图 6(b) 中光滑区域并不一定没有接枝的 sPEG 分子, 而 GO 片层上的斑点则应该是分子量较大的 sPEG 均聚物或交联产物. 相似的结论也可以从 TEM 图片中得到.

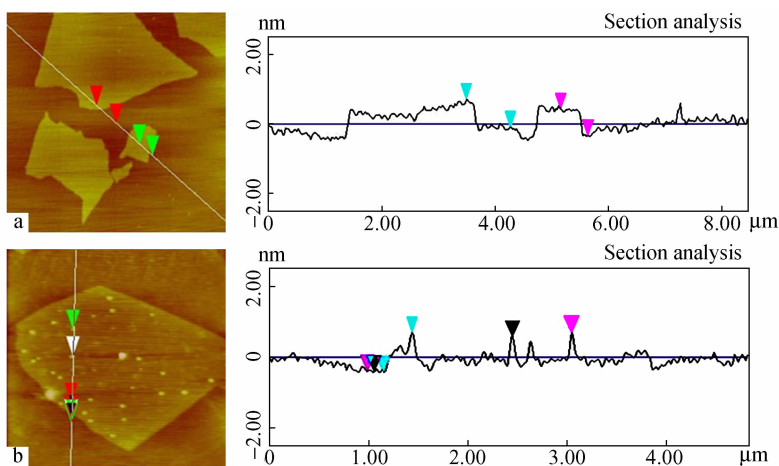


Fig. 6 Tapping mode AFM images with section analysis of GO (a) and GO-TDI-sPEG (b)

2.7 透射电镜图片分析

GO 及 GO-TDI-sPEG 的形态通过透射电子显微镜进行研究. 制样过程为: 将 GO 超声分散去离子水中, 配置成 0.01 mg/mL 的分散液, 然后在铜网上滴 1 滴, 真空干燥后进行观测. 图 7 显示了 GO 和 GO-TDI-sPEG 分散在水中的照片图 7(a); GO 的 TEM 图片图 7(b), GO-TDI-sPEG 分辨率分别为 0.5 μm (c) 以及 100 nm (d) 的 TEM 图片. 由图 7(b) 可知, GO 片有少数层的, 叠加颜色较深, 也有非常薄的, 接近单层, 近乎透明, 说明氧化石墨剥离程度较高. 经修饰后, 改性石墨烯片间的范德华力和氢键作用等大大减弱了, 阻止了 GO 的再堆砌^[8, 32], 由图 7(d) 可见, GO-TDI-sPEG 基本为单层, 堆砌程度较图 7(b) 低. 由图 7(d) 可

见, GO-TDI-sPEG 基本为单层, 堆砌程度较图 7(b) 低. 如图 7(c) 和 7(d) 所示, GO-TDI-sPEG 的片层上可以清晰看到接枝聚合物相, 但与 AFM 图相比, 接枝聚合物的密度明显要大一些, 这是因为在 TEM 照片中相对更小分子量的接枝 sPEG 就能够提供足够的衬度而被观察到. 从上面 TGA 的结果也可知, sPEG 在 GO-TDI-sPEG 中的含量达到 12.1%, 而从 AFM 照片来看, 接枝聚合物的含量应该远小于此值, 说明的确有一些接枝的 sPEG 在 AFM 照片中难以分辨. 另外, 在图 7(c) 中还可以发现, 在改性石墨烯片外背景非常干净, 没有发现游离的聚合物, 说明游离聚合物已经在沉降和洗涤阶段被除去, 否则, 片外应该存在游离的聚合物. 在 GO-TDI-sPEG 石墨烯片上观察到

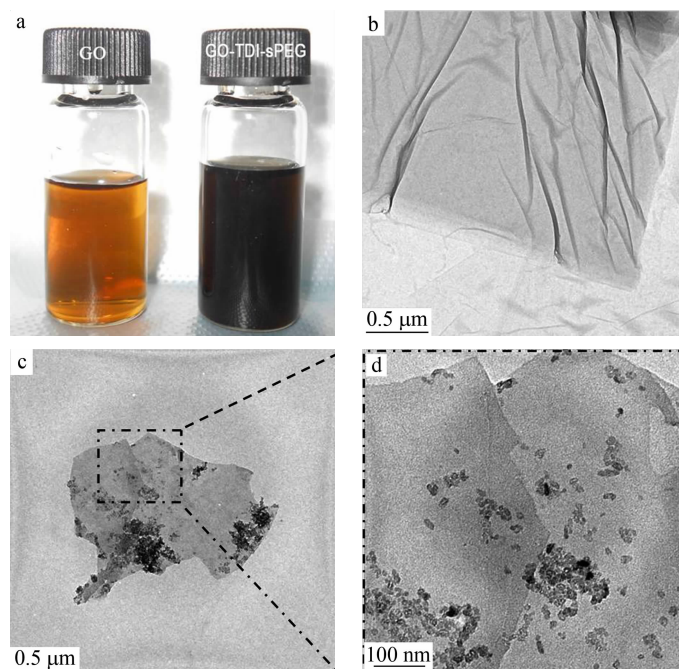


Fig. 7 (a) Photographic images showing dispersions of GO (left) and GO-TDI-sPEG (right) in water; TEM images of exfoliated GO sheets (b), GO-TDI-sPEG sheets at resolution 0.5 μm (c) and 100 nm (d), respectively

的聚合物为具有共价接枝的 sPEG.

3 结论

本文采用甲苯-2,4-二异氰酸酯作为桥联剂,通过非常简便的方法,制备了四臂星型聚乙二醇共价修饰氧化石墨烯.采用傅里叶红外光谱、原

子力显微镜、拉曼光谱、X-射线衍射、热重分析、透射电子显微镜表征产物,分析结果表明该反应成功进行,接枝率约为 12.1%,接枝产物在水中分散性良好.该方法为大量生产聚乙二醇功能化氧化石墨烯并促进聚乙二醇修饰氧化石墨烯的进一步应用提供了有效途径.

REFERENCES

- 1 Brodie B C. Philos Trans R Soc London, 1859, 149: 249 ~ 259
- 2 Staudenmaier L. Ber Dtsch Chem Ges, 1898, 31(2): 1481 ~ 1487
- 3 Hummers Jr W S, Offeman R E. J Am Chem Soc, 1958, 80(6): 1339
- 4 Park S, An J, Jung I, Piner R D, An S J, Li X, Velamakanni A, Ruoff R S. Nano Lett, 2009, 9(4): 1593 ~ 1597
- 5 Jung I, Dikin D A, Piner R D, Ruoff R S. Nano Lett, 2008, 8(12): 4283 ~ 4287
- 6 Geim A K. Science, 2009, 324(5934): 1530 ~ 1534
- 7 Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N. Nano Lett, 2008, 8(3): 902 ~ 907
- 8 Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, Kohlhaas K M, Zimney E J, Stach E A, Piner R D, Nguyen S B T, Ruoff R S. Nature, 2006, 442(7100): 282 ~ 286
- 9 Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, Piner R D, Dommett G, Evmenenko G, Nguyen S B T, Ruoff R S. Nature, 2007, 448(7152): 457 ~ 460
- 10 Zhang Y, He H, Gao C. Macromolecules, 2008, 41(24): 9581 ~ 9594
- 11 Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E. Science, 2009, 324(5932): 1312 ~ 1314
- 12 Liu Z, Robinson J T, Sun X, Dai H. J Am Chem Soc, 2008, 130(33): 10876 ~ 10877
- 13 Sun X, Liu Z, Welsher K, Robinson J T, Goodwin A, Zaric S, Dai H. Nano Res, 2008, 1(3): 203 ~ 212
- 14 Yang K, Wan J, Zhang S, Zhang Y, Lee S T, Liu Z. ACS Nano, 2010, 5(1): 516 ~ 522
- 15 Xu Fangming(徐方明), Xu Jianping(徐建平), Ji Jian(计剑), Chen Jiacong(沈家骢). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (10): 1006 ~ 1009
- 16 Lü Ting(吕挺), Shan Guorong(单国荣), Shang Kuanxiang(商宽祥). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2010, (6): 647 ~ 652
- 17 Pu Ming(浦鸣), Ji Jian(计剑), Li Xiaolin(李晓林), Shen Jiacong(沈家骢). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (5): 703 ~ 706

- 18 Lin T W, Salzmann C G, Shao L D, Yu C H, Green M L H, Tsang S C. Carbon, 2009, 47(6): 1415 ~ 1420
- 19 Shen J, Zhu Y, Chen C, Yang X, Li C. Chem Commun, 2011, 47(9): 2580 ~ 2582
- 20 Stankovich S, Piner R D, Nguyen S T, Ruoff R S. Carbon, 2006, 44(15): 3342 ~ 3347
- 21 Yang Y, Xie X, Yang Z, Wang X, Cui W, Yang J, Mai Y W. Macromolecules, 2007, 40(16): 5858 ~ 5867
- 22 Che J, Xiao Y, Wang X, Pan A, Yuan W, Wu X. Surf Coat Tech, 2007, 201(8): 4578 ~ 4584
- 23 Kohut A, Voronov A, Peukert W. Langmuir, 2006, 23(2): 504 ~ 508
- 24 Kudin K N, Ozbas B, Schniepp H C, Prud'Homme R K, Aksay I A, Car R. Nano Lett, 2008, 8(1): 36 ~ 41
- 25 Wang Z, Tang X, Yu Z, Guo P, Song H, Du X. Chinese J Polym Sci, 2011, 29(3): 368 ~ 376
- 26 Schniepp H C, Li J L, McAllister M J, Sai H, Herrera-Alonso M, Adamson D H, Prud'homme R K, Car R, Saville D A, Aksay I A. J Phys Chem B, 2006, 110(17): 8535 ~ 8539
- 27 Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S. Carbon, 2007, 45(7): 1558 ~ 1565
- 28 Matsuo Y, Miyabe T, Fukutsuka T, Sugie Y. Carbon, 2007, 45(5): 1005 ~ 1012
- 29 Pramoda K P, Hussain H, Koh H M, Tan H R, He C B. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48(19): 4262 ~ 4267
- 30 Etmimi H M, Tonge M P, Sanderson R D. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2011, 49(7): 1621 ~ 1632
- 31 Li D, Muller M B, Gilje S, Kaner R B, Wallace G G. Nat Nanotechnol, 2008, 3(2): 101 ~ 105
- 32 Stankovich S, Piner R D, Chen X, Wu N, Nguyen S T, Ruoff R S. J Mater Chem, 2006, 16(2): 155 ~ 158

AN EFFECTIVE WAY TO PREPARE POLYETHYLENE GLYCOL-MODIFIED GRAPHENE OXIDE

Cui-ping Yu¹, Heng-chong Shi², De-an Shi¹, Jing-hua Yin²

(¹ Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials,
Faculty of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract In order to improve the biocompatibility of graphene oxide (GO) and enhance its application in preparing biomaterials, four-arm star polyethylene glycol (sPEG) was used to modify GO under the assistance of toluene-2,4-diisocyanate (TDI). Polyethylene glycol-modified graphene oxide (GO-TDI-sPEG) obtained by this facile method possesses high sPEG grafting density, which could be stably suspended in aqueous solutions. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (Raman), X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), transmission electron microscopy (TEM) and thermogravimetric analysis (TGA) were used to characterize the resultant material. The appearance of the characteristic absorptions at 2861 and 1093 cm^{-1} in FTIR spectrum, as well as the AFM and TEM micrographs indicated that sPEG was successfully grafted onto GO. No diffraction peak could be found in XRD figure of GO-TDI-sPEG, which indicated that the layers of GO-TDI-sPEG were fully exfoliated after modification. The TGA test results showed that the thermal stability of the modified GO had been greatly increased and the grafting degree of sPEG in GO-TDI-sPEG was about 12.1 wt%.

Keywords Graphene oxide, Four-arm star polyethylene glycol, Toluene-2, 4-diisocyanate, Covalent functionalization